УДК 621.314

ГАМИЛЬТОНИАН СТРУКТУРНОНЕУСТОЙЧИВОГО КРИСТАЛЛА

Е.Е. Слядников

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск
Томский научный центр СО РАН
E-mail: opi@hq.tsc.ru

Построен гамильтониан кристалла, испытывающего структурный переход мартенситного типа, в котором система конфигурационных возбуждений описывается как двухуровневая квантовая система (квантовая система псевдоспинов).

1. Введение

Экспериментально обнаружено, что кристалл, неустойчивый относительно структурного перехода исходная – конечная структура, вызванного как изменением температуры, так и внешней силы, в окрестности структурного перехода находится в предпереходном состоянии [1, 2]. При описании сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, беспорядок-порядок переходов широко используются модельные представления о двухямном кристаллическом потенциале, псевдоспине, успешно разрабатываются теоретические методы исследования таких систем [3–6]. Однако для описания сегнетоэлектрических переходов второго рода [3] при разложении потенциальной энергии атомов достаточно ограничится двухчастичным взаимодействием псевдоспинов, в то время как для случая мартенситных превращений первого рода необходимо учитывать трехчастичное и четырехчастичное взаимодействие псевдоспинов.

Для теоретического описания структурного превращения мартенситного типа и предпереходного состояния сформулирована микроскопическая модель [7, 8], описывающая конфигурационные возбуждения структурнонеустойчивого кристалла как квантовую систему псевдоспинов. Условие возникновения предпереходного состояния в кристалле заключается в том, что внешнее воздействие (изменение температуры, механическая сила), стимулирующее структурный переход исходная – конечная структура, уменьшает площадь горба, разделяющего минимумы двухямного кристаллического потенциала атома. Это приводит к существенному увеличению квантового туннелирования атома (при низких температурах), тепловых перескоков (при высоких температурах) и уменьшению асимметрии двухямного кристаллического потенциала. Возникает неустойчивость состояния исходной кристаллической решетки с асимметричным двухямным потенциалом относительно возникновения предпереходного состояния решетки с симметричным двухямным потенциалом.

В этой работе построен гамильтониан кристалла, испытывающего структурный переход мартенситного типа, в котором система конфигурационных возбуждений описывается как двухуровневая квантовая система (квантовая система псевдоспинов) [7, 8].

2. Псевдоспиновый формализм и гамильтониан структурнонеустойчивого кристалла

Из полученных в [7, 8] оценок следует, что если узел исходной структуры находится от сопряженного узла конечной структуры на расстоянии порядка $b \leq 10^{-9}$ см (меньше амплитуды нулевых колебаний атома), а площадь горба, разделяющего левый и правый минимумы потенциала, менее $V_2 b = 1{,}5 \cdot 10^{-22}$ эрг·см, то необходимо учитывать квантовое туннелирование атома между сопряженными узлами исходной и конечной структур. То есть наряду с малыми колебательными смещениями атома внутри левой потенциальной ямы (фононами) в двухямном потенциале появляются дополнительные квантовые смещения атомов (туннелирование) в определенном направлении и на определенное расстояние – дискретные конфигурационные степени свободы. Следовательно, волновая функция атома должна зависеть не только от непрерывной пространственной координаты x, но и от одной дискретной переменной, указывающей значение проекции псевдоспина на некоторое выбранное направление в пространстве псевдоспина, например, ось $\vec{z}$. Для нашего случая двухуровневой системы волновая функция атома будет иметь вид спинора $\Psi(x,S^z)$, который представляет собой совокупность двух различных функций координат четной $\Psi(x,+1/2)=\Psi_+(x)$ и нечетной $\Psi(x,-1/2)=\Psi_-(x)$, отвечающих различным значениям z-компоненты псевдоспина. Оператор псевдоспина при применении его к волновой функции $\Psi(x,S^z)$ действует только на переменную S^z. Для операторов псевдоспина выполняются обычные коммутационные соотношения

$$[S^{\alpha}_{ai}, S^{\beta}_{bj}] = i\delta_{ab}\delta_{ij}S^{\gamma}_{ai},$$

где $\alpha,\beta,\gamma=x,y,z$ в пространстве псевдоспина, a,b – нумеруют ячейки, i,j – подрешетки кристалла в координатном пространстве. Для каждой двухуровневой системы любой оператор частиц (эрмитова матрица второго порядка) может быть выражен через операторы псевдоспина 1/2

$$S^x = (1/2)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = (1/2)\begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix},$$

$$S^z = (1/2)\begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

и единичной матрицы.

В представлении четной и нечетной волновых функций Ψ_+, Ψ_-, одночастичная потенциальная энергия атома в ячейке a, подрешетке j в симметричном двухямном потенциале будет иметь вид [3]:

$$V^j(\mathbf{R}_a^j) = \hbar\omega S_{aj}^z,$$

где $\hbar\omega$ – расщепление энергий четного и нечетного состояний атома в двухямном потенциале, $\mathbf{R}_a^j$ – радиус вектор координаты атома в ячейке.

Далее следует учесть один важный аспект рассматриваемой задачи, в основе которого лежит экспериментальный факт – структурное превращение в кристалле. Этот факт можно интерпретировать так, что в исходной структуре атом кристалла находится в левой яме двухямного потенциала, а в конечной структуре в правой яме двухямного потенциала. Следовательно, в структурнонеустойчивом кристалле в качестве основного состояния двухуровневой системы псевдоспинов можно выбрать не дублет из четной и нечетной волновых функций Ψ_+, Ψ_-, а дублет из волновых функций φ_L, φ_R, локализованных в левом и правом положении потенциала, соответственно. Очевидно, что собственные функции φ_L, φ_R являются симметричной и антисимметричной комбинацией волновых функций Ψ_+, Ψ_-

$$\varphi_L = (1/2)^{1/2}(\Psi_+ + \Psi_-),$$
$$\varphi_R = (1/2)^{1/2}(\Psi_+ - \Psi_-).$$

В представлении локализованных волновых функций φ_L, φ_R одночастичная потенциальная энергия атома в ячейке a, подрешетке j в симметричном двухямном потенциале будет иметь вид [3]:

$$V^j(\mathbf{R}_a^j) = \hbar\omega S_{aj}^x. \quad (1)$$

Физический смысл псевдоспиновых операторов S_j^x, S_j^z проясняется в представлении локализованных состояний φ_L, φ_R. Оператор S_j^x (1) характеризует разницу заселенностей симметричного и антисимметричного состояний, а оператор S_j^z характеризует разницу между заселенностями левого и правого положений двухямного потенциала.

При построении гамильтониана структурнонеустойчивой решетки необходимо учесть, что связанные с переходом особенности превращений мартенситного типа проявляются в их термодинамике и динамических свойствах не на очень больших частотах, меньших или порядка характерных фононных (например, дебаевской частоты кристалла $\omega_D \approx 10^{13}$ с$^{-1}$) и много меньших характерных частот электронной подсистемы. Поэтому при описании свойств структурного превращения мартенситного типа можно исходить из обычного для кристаллов адиабатического приближения [3, 9], считая, что состояние кристаллической решетки полностью определяется заданием координат и скоростей атомов, и не рассматривать явно электронных степеней свободы. Тогда гамильтониан кристаллической решетки будет иметь вид [3, 9]:

$$H = \sum_{aj}(\mathbf{P}_{aj}^2 / 2m_j) + V(\mathbf{R}_a^j), \quad (2)$$

$\mathbf{P}_{aj}$ – оператор импульса в ячейке a, подрешетке j, $V(\mathbf{R}_a^j)$ – потенциальная энергия атомов. Суммирование идет по всем атомам решетки (координатам ячеек a и номерам подрешеток j).

В окрестности структурного превращения мартенситного типа атом, наряду с малыми колебаниями относительно положения равновесия (фононами) в одной из ям двухямного потенциала, может время от времени как совершать тепловые перескоки, так и туннелировать через потенциальный барьер в другую потенциальную яму. Частота такого перескока может быть меньше или оказаться сравнимой с дебаевской частотой кристалла. Поскольку равновесные свойства системы не зависят от времен релаксации, необходимо учитывать переходы атома между ямами потенциала.

Изменения двухямного потенциала, вызванные малыми колебаниями атома относительно положения равновесия (фононами), будут небольшими. Поэтому в статическом приближении можно пренебречь малыми колебаниями и при вычислении термодинамических свойств решетки рассматривать только равновесные конфигурации атомов, а влияние фононов учесть по теории возмущений.

Для симметричного двухямного потенциала с двумя положениями равновесия два возможных значения равновесной координаты атома $\mathbf{R}_a^{0j} = \mathbf{r}_{aj} \pm \mathbf{b}_j$ аналогично [3] можно записать с помощью оператора Паули S_{aj}^z в виде:

$$\mathbf{R}_a^{0j} = \mathbf{r}_{aj} + \mathbf{b}_j S_{aj}^z, \quad (3)$$

где величина $\mathbf{r}_{aj}$ – радиус вектор средней координаты атома в ячейке a, подрешетке j исходной структуры. Далее, следуя [3], предположим, что потенциальную энергию атомов $V(\mathbf{R}_a^j)$ (2) можно записать в виде суммы одно-, двух-, трех- и четырехчастичных взаимодействий:

$$V(\mathbf{R}_a^j) = \sum_{a,j} V^j(\mathbf{R}_a^j) + (1/2)\sum_{a,b,i,j} V^{ij}(\mathbf{R}_a^i, \mathbf{R}_b^j) + (1/3)\sum_{a,b,c,i,j,k} V^{ijk}(\mathbf{R}_a^i, \mathbf{R}_b^j, \mathbf{R}_c^k) + (1/4)\sum_{a,b,c,d,i,j,k,m} V^{ijkm}(\mathbf{R}_a^i, \mathbf{R}_b^j, \mathbf{R}_c^k, \mathbf{R}_d^m). \quad (4)$$

Используя метод [3], для равновесной конфигурации атомов, определяемой значениями S_{aj}^z (3), потенциальную энергию (4) можно записать, ограничиваясь членами до четвертого порядка по S_{aj}^z, в виде:

$$V(\mathbf{R}_r^{0i}) = \sum_{a,j} \hbar\omega S_{aj}^x - (1/2)\sum_{a,b,i,j} J^{ij}(\mathbf{r}_{ai}, \mathbf{r}_{bj}) S_{ai}^z S_{aj}^z - (1/3)\sum_{a,b,c,i,j,k} I^{ijk}(\mathbf{r}_{ai}, \mathbf{r}_{bj}, \mathbf{r}_{ck}) S_{ai}^z S_{bj}^z S_{ck}^z - (1/4)\sum_{a,b,c,d,i,j,k,m} K^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai}, \mathbf{r}_{bj}, \mathbf{r}_{ck}, \mathbf{r}_{dm}) S_{ai}^z S_{bj}^z S_{ck}^z S_{dm}^z, \quad (5)$$

где константа J^{ij} выражается через потенциал $J^{ij}_{\alpha\alpha'}=V^{ij}(\mathbf{r}_{ai}+\alpha\mathbf{b}_i,\mathbf{r}_{bj}+\alpha'\mathbf{b}_j)$ с $\alpha,\alpha'=\pm1$, константа J^{ijk} – через потенциал $J^{ijk}_{\alpha\alpha'\alpha''}=V^{ijk}(\mathbf{r}_{ai}+\alpha\mathbf{b}_i,\mathbf{r}_{bj}+\alpha'\mathbf{b}_j,\mathbf{r}_{ck}+\alpha''\mathbf{b}_k)$ с $\alpha,\alpha',\alpha''=\pm1$, а константа J^{ijkm} – через потенциал $J^{ijkm}_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}=V^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai}+\alpha\mathbf{b}_i,\mathbf{r}_{bj}+\alpha'\mathbf{b}_j,\mathbf{r}_{ck}+\alpha''\mathbf{b}_i,\mathbf{r}_{dm}+\alpha''\mathbf{b}_m)$ с $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''=\pm1$ следующим образом:

$$J^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj})=(1/4)(V^{ij}_{+-}+V^{ij}_{-+}-V^{ij}_{++}-V^{ij}_{--}), \tag{6}$$

$$I^{ijk}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck})=(1/8)\times$$
$$\times(V^{ijk}_{+-+}-V^{ijk}_{+--}+V^{ijk}_{-++}-V^{ijk}_{-+-}-V^{ijk}_{+++}+V^{ijk}_{++-}-V^{ijk}_{--+}+V^{ijk}_{---}), \tag{7}$$

$$K^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck},\mathbf{r}_{dm})=$$
$$=(1/16)(V^{ijkm}_{+-++}-V^{ijkm}_{+-+-}-V^{ijkm}_{+--+}+V^{ijkm}_{+---}+V^{ijkm}_{-+++}-$$
$$-V^{ijkm}_{-++-}-V^{ijkm}_{-+-+}+V^{ijkm}_{-+--}-V^{ijkm}_{++++}+V^{ijkm}_{+++-}+V^{ijkm}_{++-+}-$$
$$-V^{ijkm}_{++--}-V^{ijkm}_{--++}+V^{ijkm}_{--+-}+V^{ijkm}_{---+}-V^{ijkm}_{----}). \tag{8}$$

Из (5) видно, что включение двух-, трех- и четырехчастичного взаимодействия между псевдоспинами вызывает асимметрию двухямного потенциала, то есть возникает кристаллическая решетка с исходной структурой.

Учтем малые колебания атомов около положения равновесия $\mathbf{u}^i_a$ (фононы) для завершения построения полного гамильтониана (2). Для этого потенциальную энергию $V(\mathbf{R}^j_a)$ (5) разложим по степеням смещений $\mathbf{u}^i_a$, имеющим вид:

$$\mathbf{u}^j_a=\mathbf{R}^j_a-\mathbf{R}^{0j}_a=\mathbf{R}^j_a-\mathbf{r}_{aj}-\mathbf{b}_jS^z_{aj}. \tag{9}$$

Из формул (9) и (4) видно, что замена $\mathbf{R}^{0j}_a\to\mathbf{R}^{0j}_a+\mathbf{u}^j_a$, соответствующая учету малых колебаний в (4), эквивалентна формальной замене $\mathbf{r}_{aj}\to\mathbf{r}_{aj}+\mathbf{u}^j_a$ в (5). Разлагая правую часть (5) с точностью до членов первого и второго порядка по $\mathbf{u}^j_a$ [3], получим гамильтониан структурнонеустойчивой решетки:

$$H=H_{ph}+V(\mathbf{R}^{0j}_a)+H_{\text{int}}, \tag{10}$$

$$H_{ph}=\sum_{aj}(\mathbf{P}^2_{aj}/2m_j)+$$
$$+(1/2)\sum_{a,b,i,j}(1/2)A^{\alpha\beta}_{ij}(u^{i\alpha}_a-u^{j\alpha}_b)(u^{i\beta}_a-u^{j\beta}_b), \tag{11}$$

$$H_{int}=\sum_{a,b,i,j}[(S^z_{ai}+S^x_{ai})B^\alpha_{ij}-(1/2)S^z_{ai}S^z_{bj}J^\alpha_{ij}](u^{i\alpha}_a-u^{j\alpha}_b). \tag{12}$$

Здесь H_{ph} – гамильтониан малых колебаний решетки (фононов), $V(\mathbf{R}^{0j}_a)$ – гамильтониан взаимодействия псевдоспинов, H_{int} – гамильтониан псевдоспин-фононного взаимодействия, которое изменяет как квантовое туннелирование атома, так и асимметрию двухямного потенциала. По повторяющимся индексам α, β, γ, нумерующим декартовы компоненты векторов, в выражениях (10–12) и ниже подразумевается суммирование от 1 до 3. Величины $A^{\alpha\beta}_{ij}$, B^α_{ij}, J^α_{ij} выражаются через производные потенциалов (6–8) следующим образом:

$$\{B^\alpha_{ij},J^\alpha_{ij}\}=\partial/\partial x^\alpha\{B^{ij},J^{ij}\},\{A^{\alpha\beta}_{ij}\}=\partial^2/\partial x^\alpha\partial x^\beta\{A^{ij}\},$$

$$A^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj})=(1/4)(V^{ij}_{+-}+V^{ij}_{-+}+V^{ij}_{++}+V^{ij}_{--}),$$

$$B^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj})=(1/4)(V^{ij}_{+-}-V^{ij}_{-+}+V^{ij}_{++}-V^{ij}_{--}).$$

При структурных превращениях мартенситного типа меняется как размер, так и форма кристалла. Эти изменения принято описывать введением бесконечно малых величин – компонент тензора упругих деформаций $\varepsilon^{\alpha\beta}_{ai}$. Поэтому выражения (10–12) можно переписать в более удобном виде:

$$H_{ph}=\int d\mathbf{r}\{\sum_\alpha[P^2_\alpha(\mathbf{r})/2\rho]+(1/2)\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}\varepsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{r})\varepsilon^{\gamma\delta}(\mathbf{r})\}, \tag{13}$$

$$H_{int}=\sum_{a,b,i,j}[(S^z_{ai}+S^x_{ai})B^\alpha_{ij}+(1/2)S^z_{ai}S^z_{bj}J^\alpha_{ij}]a_\beta\varepsilon^{\alpha\beta}_{ai}. \tag{14}$$

Здесь ρ – средняя плотность кристалла, P_α – компонента плотности импульса поля малых упругих деформаций (фононов), λ_{jklm} – тензор модулей упругости кристалла [9], a_β – расстояние между атомами по β – оси координат, $\varepsilon^{\alpha\beta}_{ai}$ – тензор упругих малых деформаций кристалла в месте расположения атома в ячейке a, подрешетке j, связанный с компонентами его малых смещений $\mathbf{u}^\alpha_{ai}$ соотношением [9]

$$\varepsilon^{\alpha\beta}_{ai}=(1/2)[\partial u^\alpha_{ai}/\partial x_\beta+\partial u^\beta_{ai}/\partial x_\alpha]\approx$$
$$\approx(1/2)[W^\alpha_{ai}q_\beta+W^\beta_{ai}q_\alpha]\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ai}),$$
$$u^\alpha_{aj}=\sum_\beta\varepsilon^{\alpha\beta}_{aj}r^\beta_{aj}\approx W^\alpha_{aj}\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{aj}).$$

Интегрирование в (13) ведется по всему объему кристалла. Здесь, аналогично [3, 6] применяется полуклассический подход, при котором динамика псевдоспинов описывается квантовомеханически, а поле малых упругих деформаций (фононов) – классическим образом. По этой причине гамильтониан (13), в отличие от (14), представляет собой не оператор, а числовой функционал.

Исследование структурных переходов, описываемых гамильтонианом (10), является достаточно сложным, поэтому при рассмотрении статических и динамических свойств превращений мартенситного типа будем использовать метод самосогласованного поля [3]. В этом методе поле, действующее на атом со стороны остальных, заменяется на среднее, определяемое из условия самосогласования. Поскольку структурный переход заключается в появлении отличного от нуля среднего смещения, равного $b_j(0{,}5-\langle S^z_{aj}\rangle)$, из положения равновесия в левой яме в положение равновесия правой ямы двухямного потенциала, то для построения последовательных приближений метода самосогласованного поля удобно выделить в операторе псевдоспина $S^z_{aj}=\langle S^z_{aj}\rangle+(S^z_{aj}-\langle S^z_{aj}\rangle)$ среднее значение псевдоспина $\langle S^z_{aj}\rangle$ и флуктуацию $S^z_{aj}-\langle S^z_{aj}\rangle$. В нулевом приближении метода самосогласованного поля, называемом приближением молекулярного поля, взаимодействием флуктуаций пренебрегают [3], и гамильтониан (10) можно заменить на эффективный:

$$H^M=H_{ph}+V^M(\mathbf{R}^{0j}_a)+H^M{}_{\text{int}}, \tag{15}$$

$$V^M(\mathbf{R}_a^{0j}) + H^M{}_{\text{int}} = -\sum_{a,i} \mathbf{h}_{ai}\mathbf{S}_{ai} +$$
$$+(1/2)\sum_{a,b,i,j} J^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj}) < S_{ai}^z >< S_{aj}^z > +$$
$$+(2/3)\sum_{a,b,c,i,j,k} I^{ijk}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck}) < S_{ai}^z >< S_{bj}^z >< S_{ck}^z > +$$
$$+(3/4)\sum_{a,b,c,d,i,j,k,m} K^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck},\mathbf{r}_{dm}) < S_{ai}^z >< S_{bj}^z >< S_{ck}^z >< S_{dm}^z >, \quad (16)$$

$$\mathbf{h}_{ai} = (-\hbar\omega - \hbar\Omega_{ai}^x, 0, -\hbar\Omega_{ai}^z +$$
$$+\sum_{b,j} J^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj}) < S_{bj}^z > +$$
$$+\sum_{b,c,j,k} I^{ijk}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck}) < S_{bj}^z >< S_{ck}^z > +$$
$$+\sum_{b,c,d,j,k,m} K^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck},\mathbf{r}_{dm}) < S_{bj}^z >< S_{ck}^z >< S_{dm}^z >), \quad (17)$$

$$\hbar\Omega^z{}_{ai} = \sum_{b,j}(B_{ij}^\alpha + (1/2) < S_{bj}^z > J_{ij}^\alpha) a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta},$$
$$\hbar\Omega^x{}_{ai} = \sum_{b,j} B_{ij}^\alpha a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}. \quad (18)$$

Среднее значение псевдоспина в элементарной ячейке a, подрешетке i определяется как [3]:

$$\langle \mathbf{S}_{ai} \rangle = \mathrm{Sp}[\mathbf{S}_{ai} \exp -(\beta H^M)] / \mathrm{Sp}[\exp -(\beta H^M)].$$

Очевидно, что описание структурнонеустойчивой решетки при помощи гамильтониана (15–18) по-прежнему остается сложным (для полиморфного, а не изоморфного мартенситных превращений), поскольку в (15–18) присутствуют члены, описывающие взаимодействие конечных конфигурационных смещений из различных подрешеток. Однако поскольку структурный переход – экспериментальный факт, причиной которого является такое изменение взаимодействия псевдоспинов, которое приводит к вполне определенному изменению структуры, то в рамках предложенной модели это можно описать, наложив ограничения на константы взаимодействия:

$$J^{ii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) >> J^{ij}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj}),\ J_{ii}^\alpha(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) >> J_{ij}^\alpha(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj}),$$
$$B_{ii}^\alpha(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) >> B_{ij}^\alpha(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj}) \quad \text{для} \quad i \neq j,$$
$$I^{iii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci}) >> I^{ijk}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck}) \quad \text{для} \quad i \neq j \neq k,$$
$$K^{iiii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci},\mathbf{r}_{di}) >> K^{ijkm}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bj},\mathbf{r}_{ck},\mathbf{r}_{dm})$$
$$\text{для} \quad i \neq j \neq k \neq m. \quad (19)$$

Условие (19) означает, что одинаковые конфигурационные смещения атомов сильнее взаимодействуют между собой, чем различные конфигурационные смещения атомов, в результате чего эффективный гамильтониан (16–18) распадается на независимые гамильтонианы подрешеток:

$$V^M(\mathbf{R}_a^{0j}) + H^M{}_{\text{int}} = -\sum_{a,i} \mathbf{h}_{ai}\mathbf{S}_{ai} +$$
$$+(1/2)\sum_{a,b,i} J^{ii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z > +$$
$$+(2/3)\sum_{a,b,c,i} I^{iii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z >< S_{ci}^z > +$$
$$+(3/4)\sum_{a,b,c,d,i} K^{iiii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci},\mathbf{r}_{di}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z >< S_{ci}^z >< S_{di}^z >, \quad (20)$$

$$\mathbf{h}_{ai} = (-\hbar\omega - \hbar\Omega_{ai}^x, 0, -\hbar\Omega_{ai}^z + \sum_b J^{ii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) < S_{bi}^z > +$$
$$+\sum_{b,c} I^{iii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci}) < S_{bi}^z >< S_{ci}^z > +$$
$$+\sum_{b,c,d} K^{iiii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci},\mathbf{r}_{di}) < S_{bi}^z >< S_{ci}^z >< S_{di}^z >), \quad (21)$$

$$\hbar\Omega^z{}_{ai} = \sum_b (B_{ii}^\alpha + (1/2) < S_{bi}^z > J_{ii}^\alpha) a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta},$$
$$\hbar\Omega^x{}_{ai} = \sum_b B_{ii}^\alpha a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}. \quad (22)$$

Выполняя термодинамическое усреднение (20–22), получим среднюю энергию системы псевдоспинов:

$$< H^M > = \sum_{ai}\{[\hbar\omega + \sum_b B_{ii}^\alpha a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}] < S_{ai}^x > +$$
$$+[\sum_b (B_{ii}^\alpha + (1/2) < S_{bi}^z > J_{ii}^\alpha) a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}] < S_{ai}^z > + H_{ph} +$$
$$-(1/2)\sum_{a,b,i} J^{ii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z > -$$
$$-(1/3)\sum_{a,b,c,i} I^{iii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z >< S_{ci}^z > -$$
$$-(1/4)\sum_{a,b,c,d,i} K^{iiii}(\mathbf{r}_{ai},\mathbf{r}_{bi},\mathbf{r}_{ci},\mathbf{r}_{di}) < S_{ai}^z >< S_{bi}^z >< S_{ci}^z >< S_{di}^z > .$$

Благодаря аддитивности гамильтониана (20–22) при изучении особенностей статистики и динамики структурнонеустойчивого кристалла можно использовать упрощенную модель, в которой в элементарной ячейке находится только один атом решетки, а суммирование по i можно опустить.

4. Обсуждение результатов

Предложенная модель позволяет заключить, что систему конфигурационных возбуждений в структурнонеустойчивом кристалле необходимо описывать как квантовую систему псевдоспинов (квантовую двухуровневую систему). В окрестности структурного перехода исходная – конечная структура внешнее воздействие уменьшает площадь горба, разделяющего минимумы двухямного потенциала атома. Это приводит к возникновению эффектов квантового туннелирования, теплового перескока атома и уменьшению асимметрии двухямного потенциала, что открывает возможность переходов из узлов исходной решетки в узлы конечной решетки (конфигурационных смещений) и возникновения предпереходного состояния. Под предпереходным состоянием кристалла понимается такое конденсированное состояние кристалла, в котором атом решетки, вследствие эффектов квантового туннелирования и теплового перескока, полностью делокализован в симметричном двухямном потенциале, то есть когда вероятность обнаружить атом в узле исходной и конечной структуры одинакова. Таким образом, по мере увеличения внешнего воздействия ангармонические эффекты нарастают, а конфигурационные смещения атомов из узлов решетки увеличиваются и начинают взаимодействовать между собой. В результате

этого происходит потеря устойчивости решетки в определенных кристаллографических направлениях, возникает ближний порядок смещений (статические смещения) атомов, протекает структурное превращение. Оценим порядок величин

$$J=\sum_b J(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b),\quad I=\sum_{b,c} I(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b,\mathbf{r}_c),$$

$$K=\sum_{b,c,d} K(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b,\mathbf{r}_c,\mathbf{r}_d),$$

$$a^\beta B^\alpha = a^\beta \sum_b B^\alpha(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b),\quad a^\beta J^\alpha = a^\beta \sum_b J^\alpha(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b).$$

Поскольку величина конечных смещений атомов b при превращениях мартенситного типа мала по сравнению с межатомным расстоянием $|x_a^\alpha - x_b^\alpha| = a^\alpha$, то потенциалы

$$A_0=\sum_b V(\mathbf{R}_a,\mathbf{R}_b),\ A_1=\sum_{b,c} V(\mathbf{R}_a,\mathbf{R}_b,\mathbf{R}_c),$$

$$A_2=\sum_{b,c,d} V(\mathbf{R}_a,\mathbf{R}_b,\mathbf{R}_c,\mathbf{R}_d)$$

можно разложить по степеням b. Тогда из (5–8) видно, что K имеет четвертый порядок, I – третий, J, $a^\beta J^\alpha$ – второй, $a^\beta B^\alpha$ – первый, A_0, A_1, A_2 – нулевой порядок степени b, т.е. степени отношения ($b/a^\beta \approx 3\cdot10^{-2}...3\cdot10^{-1}$). Если считать, что A_0, A_1, A_2 имеют обычный атомный порядок величины (ед. эВ), то

$$a^\beta B^\alpha = (3\cdot10^{-2}...3\cdot10^{-1})A_0,$$

$$J, a^\beta J^\alpha = (9\cdot10^{-4}...9\cdot10^{-2})A_0,$$

$$I = (27\cdot10^{-6}...27\cdot10^{-3})A_1,$$

$$K = (81\cdot10^{-8}...81\cdot10^{-4})A_2.$$

Подставляя значения этих величин в среднюю энергию системы псевдоспинов и считая, что к кристаллу приложена внешняя сила, стимулирующая структурное превращение ($[\sum_b B_{ii}^\alpha a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}] > 0$, $[\sum_b (B_{ii}^\alpha + (1/2) < S_{bi}^z > J_{ii}^\alpha) a_\beta \varepsilon_{ai}^{\alpha\beta}] > 0$) и вызывающая статическую деформацию $\varepsilon^{\alpha\beta} \approx 3\cdot10^{-2}...3\cdot10^{-1}$, получим изменения знака как у двух-, так и у трехчастичного взаимодействия псевдоспинов. Это свидетельствует о том, что внешняя сила способна вызвать превращения мартенситного типа путем перехода исходная структура – предпереходное состояние – конечная структура, наблюдаемые экспериментально [1, 2]. Именно по причине, что внешнее воздействие (изменение температуры, внешняя сила) может изменять знак двух- и трехчастичного взаимодействия псевдоспинов в окрестности превращения мартенситного типа, при разложении потенциальной энергии нельзя ограничится двухчастичным взаимодействием, как в случае сегнетоэлектрического [3], и необходимо учитывать трех- и четырехчастичное взаимодействие псевдоспинов.

Разумно предположить, что эффект квантового туннелирования (тепловых перескоков) атомов является физической причиной когерентного поведения кристалла при низко(высоко)температурном структурном переходе мартенситного типа, стимулированным внешним воздействием. Вызванная этими эффектами полная делокализация волновой функции атома позволяет рассматривать предпереходное состояние в кристалле, как суперпозицию исходной и конечной структур.

Анализ полученных результатов, теоретических расчетов [7, 8] и экспериментальных данных [1, 2] позволяет сделать вывод, что предпереходное состояние кристаллической решетки, испытывающей мартенситный структурный переход, при изменении как температуры [1], так и внешней силы [2], характеризуется спонтанным возникновением конечных (конфигурационных) смещений атомов и сопровождается упругой деформацией, обладает низкой устойчивостью. Поэтому слабоустойчивое состояние деформируемой кристаллической решетки [2], можно считать аналогом предпереходного состояния кристалла, испытывающего мартенситный переход.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 367 с.
2. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 229 с.
3. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков – М.: Наука, 1973. – 327 с.
4. Шадрин Е.А. Последовательность структурных фазовых переходов в системах с четырехминимумным потенциалом // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – № 12. – С. 2217– 2219.
5. Вихнин В.С., Зайцев О.А. Фазовые переходы и динамические эффекты в кристаллах, обладающих одноячеечным потенциалом с многоямным возбужденным состоянием // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – № 3. – С. 547–556.
6. Сазонов С.В. Сверхсветовые электромагнитные солитоны в неравновесных средах // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – № 6. – С. 663–677.
7. Слядников Е.Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1065–1071.
8. Слядников Е.Е. Основное состояние в структурнонеустойчивом кристалле // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 14–19.
9. Борн М., Хуань К. Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: Иностр. лит-ра, 1958. – 488 с.